

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-344651

(43)Date of publication of application : 01.12.1992

(51)Int.Cl. G03G 5/06  
C08L 69/00  
G03G 5/05

(21)Application number : 03-116199

(71)Applicant : MINOLTA CAMERA CO LTD

(22)Date of filing : 21.05.1991

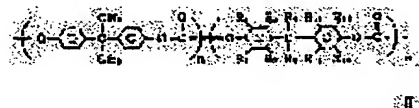
(72)Inventor : UEDA HIDEAKI  
TOKUTAKE SHIGEAKI  
INAGAKI KEIICHI  
SHIMADA YUUKI

## (54) LAMINATE TYPE PHOTSENSITIVE BODY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the photosensitive body high in sensitivity and superior in cleaning performance and durability, free from fatigue due to repeated uses, and stable in electrophotographic characteristics by forming an electric charge transfer layer comprising a combination of a specified binder resin and a specified charge transfer material.

**CONSTITUTION:** The charge transfer layer comprises the charge transfer material of the distyryl compound represented by formula I and the binder resin of the polycarbonate resin represented by formula II. In formulae I and II, each of Ar1-AT3 is optionally substituted alkyl or aralkyl or aryl; each of R1 and R2 is H or halogen; R3 is H or optionally substituted aryl or an optionally substituted heterocyclic group; each of R4-R7 and R10-R13 is H, alkyl, car the like, and when both of R8 and R9 are methyl, each of R4-R7 and R10-R13 is not H; each of R8 and R9 is alkyl or optionally substituted aryl, and each may form an optionally substituted cyclic alkyl together with each other.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-344651

(43) 公開日 平成4年(1992)12月1日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| G 0 3 G 5/06              | 3 1 3 | 8305-2H  |     |        |
| C 0 8 L 69/00             |       | 8416-4 J |     |        |
| G 0 3 G 5/05              | 1 0 1 | 8305-2H  |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平3-116199

(22) 出願日 平成3年(1991)5月21日

(71) 出願人 000006079

ミノルタカメラ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 植田 秀昭

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72) 発明者 徳竹 重明

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72) 発明者 稲垣 圭一

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

最終頁に続く

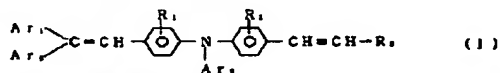
(54) 【発明の名称】 積層型感光体

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 特定の結着樹脂と特定の電荷輸送材料を組み合わせた電荷輸送層を用いることにより、高感度でクリーニング性、耐摩耗性、耐久性に優れ、繰り返し使用に対する疲労が少なく、電子写真特性の安定した感光体を\*

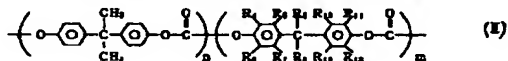
\* 提供する。

【構成】 導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを設けた積層型感光体において、電荷輸送層が下記一般式(I)で表されるジスチリル化合物と



(式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基などを示す。R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、などを示

す。) バインダー樹脂として、下記一般式(II)で表されるポリカーボネート樹脂を含有することを特徴とする積層型感光体。

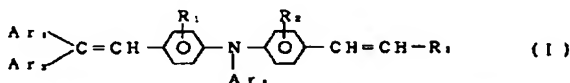


1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを設けた積層型感光体において、電荷輸送層が下記\*  
化 1

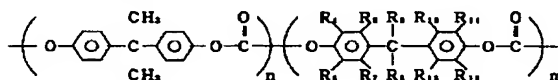


(式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>はそれぞれ置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基を示す。Ar<sub>3</sub>はそれぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アラールキル基またはアリール基を示す。R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R<sub>3</sub>は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラールキル基

\*一般式(1)で表される少なくとも1種のジスチリル化合物と  
【化1】

※基、アルケニル基、アルキニル基、チオエーテル基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を示す。) バインダー樹脂として、下記一般式で表される少なくとも1種のポリカーボネート樹脂を含有することを特徴とする積層型感光体。

【化2】



(式中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表す。但しR<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>が共にメチル基の場合は、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>は全て水素原子ではない。R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>はアルキル基、環状アルキル基、置換基を有してもよいアリール基を示し、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>で置換基を有してもよい環状アルキル基を形成してもよい。またn、mは10~1000のモル数を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを設けた積層型感光体において、電荷輸送層の形成に用いる電荷輸送物質とそれを結着するための結着樹脂の組み合わせに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、感光体としては無機光導電性物質を主成分とする感光層を有するものと、有機光導電性物質を主成分とする感光層を有するものとが知られているが、無機系のものは毒性が強い、成膜性が乏しい、可撓性に欠ける、製造コストが高い等の欠点を有している。

【0003】 一方、ポリビニルカルバゾール系化合物に代表される有機光導電性物質を感光体の感光層に用いる研究が進みすでに実用化されている。一般に有機光導電性物質は無機光導電性物質に比べて透明性がよく、軽量で成膜性に優れているが、感度、耐久性および環境変化による安定性の点では劣っていた。そこで光導電性機能における電荷発生機能と電荷輸送機能とを異なる物質に個別に分担させるようにした高感度で繰り返し安定性、耐久性に優れた機能分離型の感光体が開発された。上記機能分離型の感光体においては、電荷発生材料を含有した電荷発生層と、電荷輸送材料を含有した電荷輸送層とを積層した感光層を有するもの、あるいは電荷発生材料と電荷輸送材料とを結着樹脂中に含有させた感光層を有

するものがある。

【0004】 ところが、上記のような機能分離型積層感光体においても、感光体における膜厚のむら、感光体表面のクリーニング不良、また温度やオゾンによる劣化等により画像上に濃度ムラ等が発生し、数百枚連続して複写を行った場合には画像に濃淡が生じたり画像がぼける等の問題点があった。

【0005】 特に高い画質信頼性や繰り返し安定性が要求されるレーザープリンタ等の感光体として使用する場合においては、このような問題が大きくなり、レーザープリンタ等においても好適に使用できる感光体が要求されるようになった。

【0006】 上記のような問題点は、感光層、特に電荷輸送層の塗布状態、例えば塗工精度や、耐刷時における機械的、物理的外力による傷、摩耗、劣化等が大きな要因であり、これは感光層の形成に使用する結着樹脂の特性に大きく依存している。

【0007】 そこでこのような問題を解決するために、ポリカーボネートをはじめとする種々の結着樹脂が検討されている。

【0008】

【発明が解決しようとする問題点】 しかしながら、結着樹脂とマッチングの悪い電荷輸送材料を用いた場合は、組成物の塗布液は塗工性が悪く、感光層にいわゆる「はじき」が生じやすく、複写画像に白斑点が生じる（「はじき」とは感光層塗布時に、塗布面にクレータ状の凹み部分を生じる現象を意味する）。さらに塗布液は塗布保存性が悪く、長時間保管しておく、調整後は均一に混合溶解していたものであっても再びはじきが生じるような状態になる。

【0009】 したがって、本発明の目的は、上記問題点を解消し、特定の結着樹脂と特定の電荷輸送材料を組み合わせた電荷発生層を用いることにより、高感度で、ク

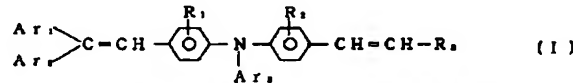
3

リーニング性、耐摩耗性、耐久性に優れ、繰り返し使用に対する疲労が少なく、電子写真特性の安定した感光体を提供することにある。

【0010】

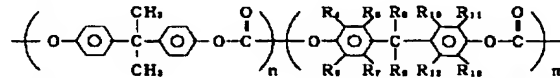
【問題を解決するための手段】導電性支持体上に電荷発\*

化3



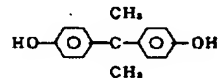
【0012】(式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>はそれぞれ置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基を示す。Ar<sub>2</sub>はそれぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基またはアリール基を示す。R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R<sub>3</sub>は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、チオエー※

化4



【0014】(式中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表す。但しR<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>が共にメチル基の場合は、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>は全て水素原子ではない。R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>はアルキル基、環状アルキル基、置換基を有してもよいアリール基を示し、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>で置換基を有してもよい環状アルキル基を形成してもよい。またn、mは10~1000のモル数★

化5



【0016】(式中、R<sub>4</sub>~R<sub>13</sub>は(II)と同義。)本発明の感光体に用いられる一般式(II)で示されるポリカーボネート樹脂としては下記に示すようなものが挙げられ

\*生層と電荷輸送層とを設けた積層型感光体において、電荷輸送層が下記一般式(I)で表される少なくとも1種のジスチリル化合物と、

【0011】

【化3】

10※テル基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を示す。)結着樹脂として、下記一般式で表される少なくとも1種のポリカーボネート樹脂を含有することを特徴とする積層型感光体。

【0013】

【化4】

★を示す。)本発明の感光体の電荷輸送層に用いられる、一般式(II)で表されるポリカーボネート樹脂は、下記一般式(III)および(IV)で表されるジオール化合物を用いて、ホスゲン法等の一般的なポリカーボネート合成法により共重合させることによって合成することができる。

【0015】

【化5】

る。

【0017】

【化6】

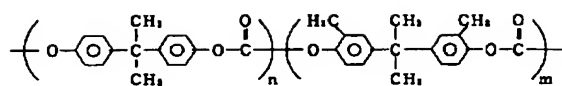
(4)

特開平4-344651

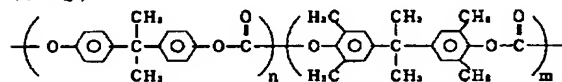
5  
化 6

6

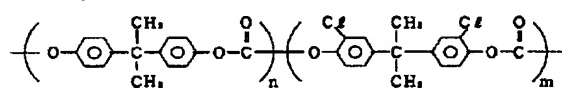
(1-1)



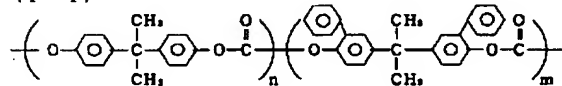
(1-2)



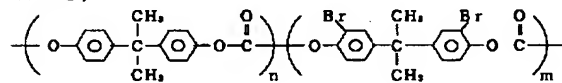
(1-3)



(1-4)



(1-5)



【0018】

【化7】

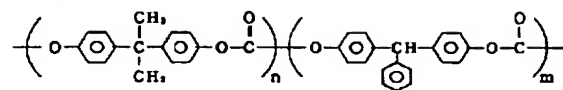
(5)

特開平4-344651

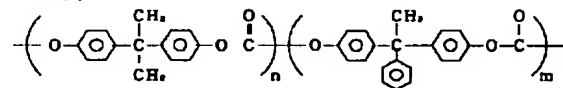
7  
化 7

8

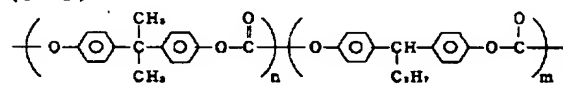
(1-6)



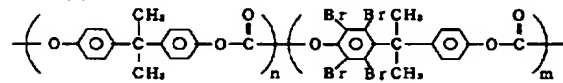
(1-7)



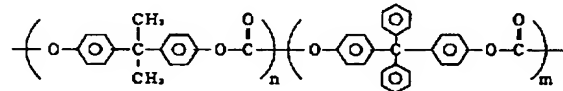
(1-8)



(1-9)



(1-10)



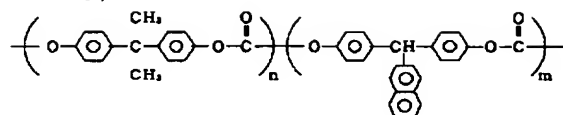
【0019】

【化8】

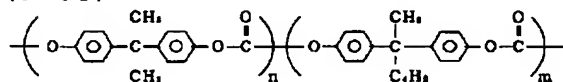
9  
化 8

10

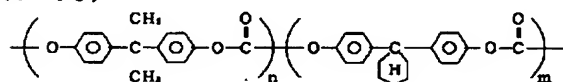
(1-11)



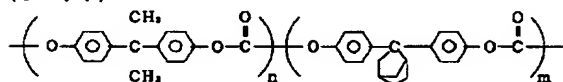
(1-12)



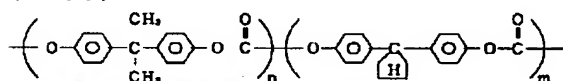
(1-13)



(1-14)



(1-15)



【0020】本発明においては、上記のような様々な繰返し単位で構成された $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 、好ましくは $2 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$ の数平均分子量を有するポリカーボネート樹脂を使用し、より好ましくは $2 \sim 4 \times 10^4$ および $4 \sim 6.5 \times 10^4$ の数平均分子量を有するポリカーボネート樹脂を混合して用いる。数平均分子量が $1 \times 10^4$ より小さいと膜の硬度がやわらかくなり耐久性が悪くなる。また、数平均分子量が $1 \times 10^5$ より大きいと粘度が高くなり、塗工性が悪く、均一に塗布しにくくなるためである。

【0021】上記ポリカーボネート樹脂は、他の樹脂と組み合わせて使用してもよい。ポリカーボネート樹脂が電荷発生層中における樹脂全体の50重量%より少ない場合は、膜自体の硬度が低下したり、耐久性が悪くなったり、感度が低下したりするので、少なくとも50重量%以上となるように使用する。ポリカーボネート樹脂と組み合わせて使用できる樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂等が挙

げられる。

【0022】本発明の感光体の電荷輸送層に用いられる電荷輸送材料としては、前記一般式(I)で示されるジスチリル化合物を少なくとも1種含有するようにする。

【0023】前記一般式(I)で表されるようなジスチリル化合物はいずれも窒素原子を中心に非対称である点に構造的特徴を有している。これにより立体構造が小さく、結着剤中において結晶化をおさえることができるので結着剤への良好な相溶性を示す。以下に本発明の感光体に使用する一般式(I)で表されるジスチリル化合物を具体的に示すが、これに限定されるものではない。

【0024】

【化9】



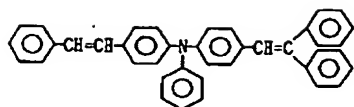
(7)

特開平4-344651

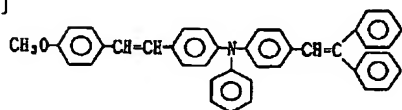
11

化9

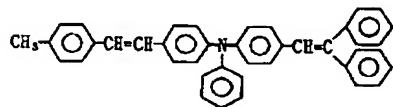
[1]



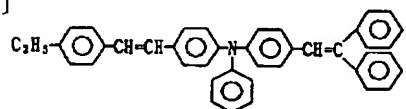
[2]



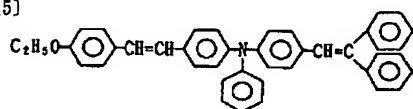
[3]



[4]



[5]



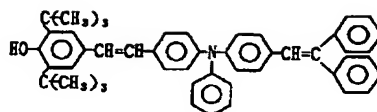
[0025]

[化10]

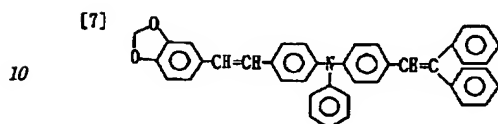
12

化10

[6]

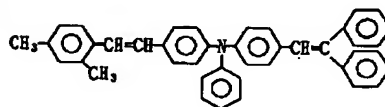


[7]



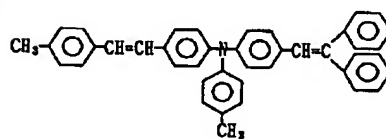
10

[8]

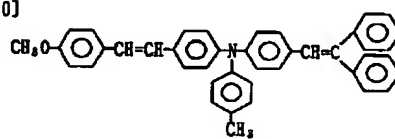


20

[9]



[10]



30

[0026]

[化11]

(8)

特開平4-344651

13

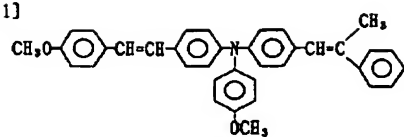
14

化11

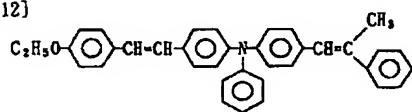
[0027]

化12

[11]

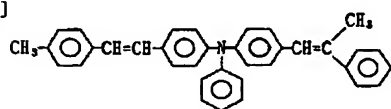


[12]



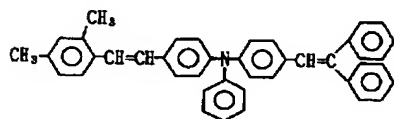
10

[13]

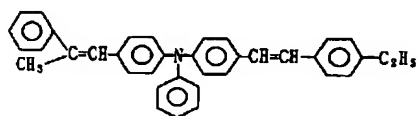


[14]

20



[15]



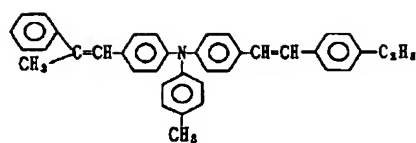
30

15

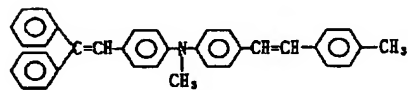
化12

16

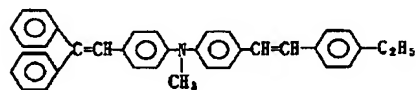
[16]



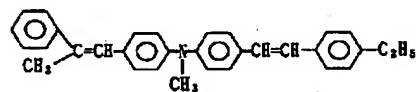
[17]



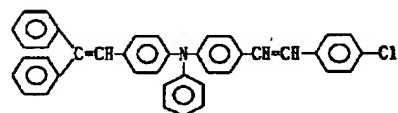
[18]



[19]



[20]



[0028]

[化13]

(10)

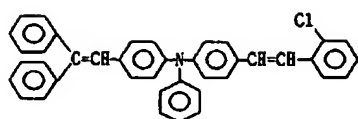
特開平4-344651

17

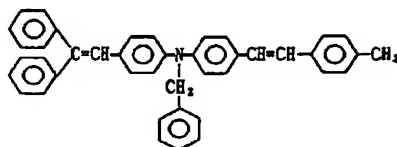
18

化13

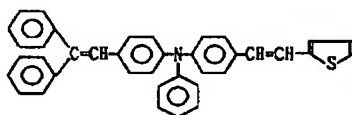
[21]



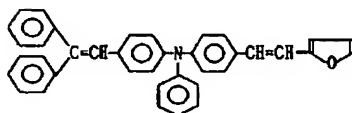
[22]



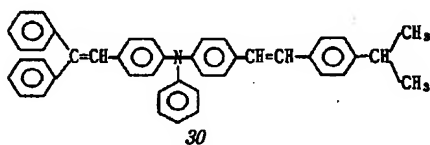
[23]



[24]



[25]



[0029]

[化14]

(11)

特開平4-344651

20

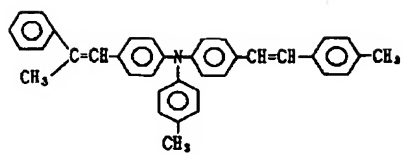
19

化14

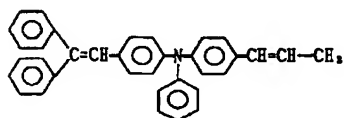
[0030]

[化15]

[26]

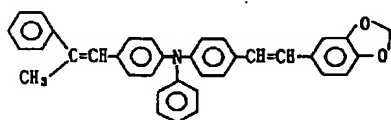


[27]

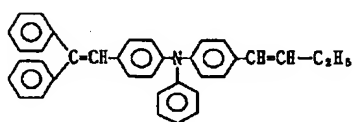


10

[28]

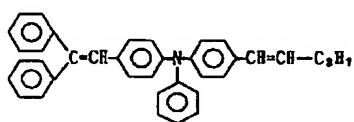


[29]



20

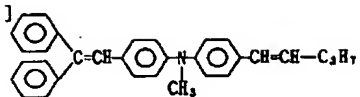
[30]



21

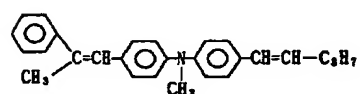
化15

[31]

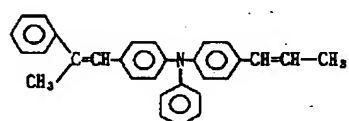


22

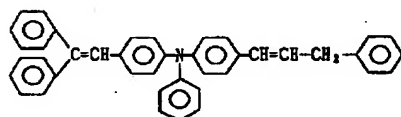
[32]



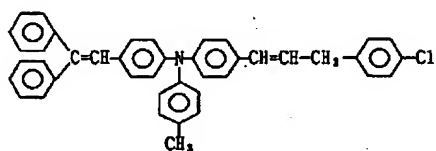
[33]



[34]



[35]



【0031】

【化16】

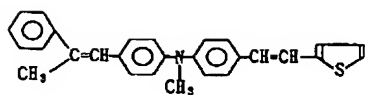
(13)

特開平4-344651

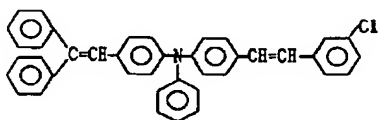
23

化16

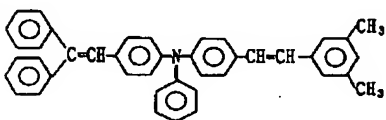
[36]



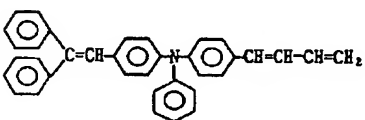
[37]



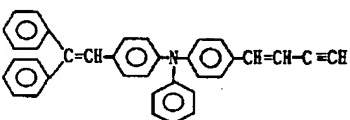
[38]



[39]



[40]

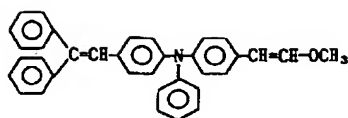


[0032]

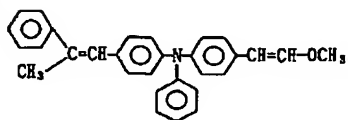
[化17]

化17

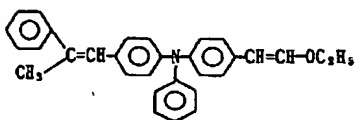
[41]



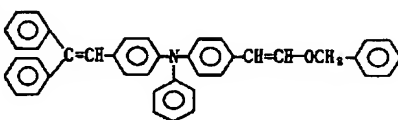
[42]



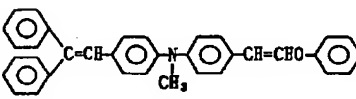
[43]



[44]



[45]



30

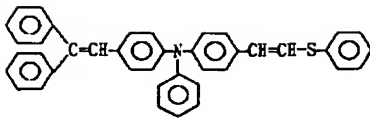
[0033]

[化18]

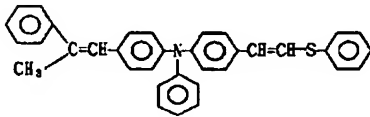
化18

25

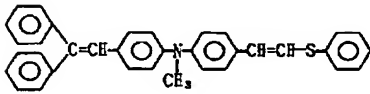
[46]



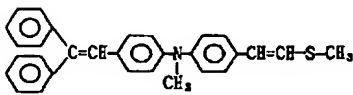
[47]



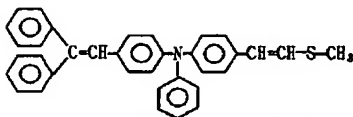
[48]



[49]



[50]



【0034】以下に、導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを積層した本発明にかかる積層型感光体を形成する場合について具体的に説明する。

【0035】本発明の積層型感光体は、導電性支持体上に電荷発生材料を真空蒸着するか、あるいは適当な溶剤もしくは必要があれば結着樹脂を溶解させた溶液中に分散させて作製した塗布液を塗布乾燥して電荷発生層を形成する。この時、電荷発生層の膜厚は0.01~2μm、好ましくは0.1~1μmとなるようにする。使用する電荷発生材料の量が少なすぎると感度が悪く、多すぎると帯電性が悪くなったり、機械的強度が弱くなったりするため、電荷発生層中に含有させる結着樹脂の割合を、電荷発生材料1重量部に対して0~10重量部、好ましくは0~5重量部となるようにする。

【0036】このようにして形成された電荷発生層上に、電荷輸送材料として一般式(I)で表されるジスチリル化合物、および結着樹脂として一般式(II)で表されるポリカーボネート樹脂を適当な溶剤に溶解させた溶液を塗布乾燥して電荷輸送層を形成し本発明の積層型感光体を作製する。この時、電荷輸送層の膜厚は3~40μm、好ましくは5~30μmとするのが望ましい。ま

26

た、電荷輸送層中のジスチリル化合物の割合は、上記結着剤樹脂1重量部に対して0.02~2重量部、好ましくは0.03~1.2重量部となるようにする。また電荷輸送層にはそれ自体公知の酸化防止剤、増感剤、増粘剤、界面活性剤、カール防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、レベリング剤等を添加してもよい。

【0037】本発明の感光体は、導電性支持体上に中間層を設けた構成のものであってもよく、これによって接着性の改良、塗工性の向上、支持体の保護、支持体側から感光層への電荷注入性の向上をはかることができる。

【0038】中間層に用いられる材料としてはポリイミド、ポリアミド、ニトロセルロースポリビニルブチラル、ポリビニルアルコール、酸化アルミニウム等が適当で、また膜厚は1μm以下が望ましい。

【0039】さらに本発明の感光体は表面保護層を設けたものであってもよい。表面保護層に用いられる材料としては、アクリル樹脂、ポリアリール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂などのポリマーをそのまま、または酸化スズや酸化インジウムなどの低抵抗化合物を分散させたものなどが適当である。

【0040】また有機プラズマ重合膜を使用することができる。有機プラズマ重合膜は必要に応じて適宜酸素、窒素、ハロゲン、周期律表の第III族、第V族原子を含んでいてもよい。表面保護層の膜厚は、5μm以下が望ましい。

【0041】尚、本発明の積層型感光体においては、導電性支持体上の電荷輸送層と電荷発生層とをこの順序で積層したものであってもよい。

【0042】本発明の感光体に用いられる導電性支持体としては、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル等の泊あるいは板を、シート状またはドラム状にしたものが使用される。またこれらの金属を、プラスチックフィルム等に真空蒸着、無電解メッキ等によって付着させたもの、あるいは導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化スズ等の導電性化合物の層を同様に、紙あるいはプラスチックフィルムなどの支持体上に塗布もしくは蒸着によって設けたもの等を使用することができる。

【0043】また本発明の感光体に用いられる電荷発生材料としては、例えばビスアゾ染料、トリアリールメタン系染料、チアジン系染料、オキサジン系染料、キサンテン系染料、シアニン系色素、スチリル系色素、ピリリウム系染料、アゾ系染料、キアクトリン系染料、インジゴ染料、ペリレン系染料、多環キノン系染料、ビスベンズイミダゾール系染料、インダスロン系染料、スクアリウム系染料、フタロシアニン系染料、ピロロピロール染料等の有機物質や、セレン、セレン・テルル、セレン・ヒ素、硫化カドミウム、アモルファスシリコン等の無機物質が挙げられる。この他、光を吸収して極めて高い確率で電荷担体が発生する材料であれば、いずれの材料であっても使用することができる。



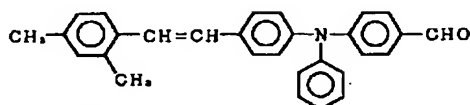
27

【0044】本発明の積層型感光体の製造に使用される結着樹脂は電気絶縁性であり、単独で測定して $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗を有することが望ましい。例えば、それ自体公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、光導電性樹脂等の結着剤を使用することができる。具体的には、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリカーボネート、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、スチロール樹脂等の熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂；光硬化性樹脂；ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピロール等の光導電性樹脂等が挙げられ、これらのバインダー樹脂は単独もしくは2種以上組み合わせて使用する。

【0045】なお電荷輸送材料がそれ自身バインダーとして使用できる高分子電荷輸送材料である場合は、他の結着樹脂を使用しなくてもよい。

【0046】本発明の感光体は結着樹脂とともにハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタレン、ジブチルフタレート、オーターフェニルなどの可塑剤やクロラニル、テトラシアノエチレン、2,4,7-\*

化19



【0051】で表されるアルデヒド化合物4.03gと、下記式：

【0052】

【化20】

化20



【0053】で表されるホスホネート化合物3.04gをジメチルホルムアルデヒド40mlに溶解させた。得られた溶液を5℃以下に冷却しながら、ジメチルホルムアミド20ml中にカルシウム-ter-ブトキシド1.68gを含む懸濁液を滴下し、室温で8時間攪拌した。室温で4時間攪拌した後、80℃で2時間反応させ、反応を完結させた。得られた混合物を氷水500ml中にバージした後、希塩酸で中和し、約30分後、析出した結晶を濾過し、濾過生成物を水で洗浄後ベンゼンに溶解さ

40

\*トリニトロフルオレノン、5,6-ジシアノベンゾキノ、テトラシアノキノジメタン、テトラクロル無水フタル酸、3,5-ジニトロ安息香酸等の電子吸引性増感剤、メチルバイオレット、ローダミンB、シアニン染料、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等の増感剤を使用してもよい。

【0047】また、これらの樹脂を溶解する溶剤は、樹脂の種類によって異なるが、例えば、メタノール、エタノール、iso-プロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族類等を用いることができる。

【0048】以下に前記ジスチリル化合物例[8]で表されるジスチリル化合物の合成方法を示す。

【0049】下記式：

【0050】

【化19】

せ、シリカゲルカラムクロマトで分離生成した。

【0054】流出物からベンゼンを留去後、アセトニトリルから再結晶して、淡黄白色結晶2.9g（収率52%）を得た。

【0055】元素分析の結果は以下のとおりである。

【0056】

【表1】

C<sub>21</sub>H<sub>11</sub>N （表1）

|     | C(%)  | H(%) | N(%) |
|-----|-------|------|------|
| 計算値 | 91.14 | 8.33 | 2.53 |
| 実験値 | 91.18 | 6.25 | 2.41 |

【0057】

【実施例】以後の実施例に用いられる本発明のジスチリル化合物は前記配合例またはこれと類似の方法により合成を行ったものである。

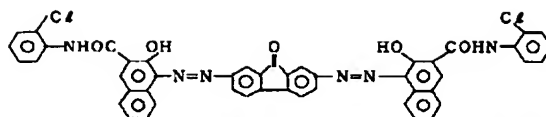
【0058】実施例1

【0059】

【化21】

29  
化 2 1

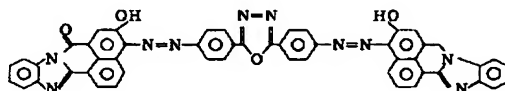
30



【0060】上記一般式(V)で表されるビスアゾ化合物0.45重量部、ポリエステル樹脂(パイロン200、東洋紡績(株)製)0.45重量部とをシクロヘキサノン50重量部とともにサンドグラインダーを用いて分散させた。得られたビスアゾ化合物の分散液を厚さ100μmのアルミ化マイラー上にフィルムアプリーケーターを用いて、乾燥膜厚が0.3g/m<sup>2</sup>となるように塗布した後乾燥し電荷発生層を形成した。この上にジスチリル化合物[2]50重量部および前記化学式(1-1)で示されるポリカーボネート樹脂70重量部とを、1,4-ジオキサン400重量部とシクロヘキサノン100重量部に溶解した溶液を、乾燥膜厚が20μmになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成して、2層からなる感光層を有する積層型の感光体を作製した。

【0061】このようにして作製した感光体を市販の電子写真複写機(ミノルタカメラ(株)製EP-470Z)に組み込み-6Kvのコロナ放電により帯電させ、初期表面電位V<sub>0</sub>(v)、表面電位が初期表面電位の半分に減衰するために必要な露光量(以下、半減露光量)E<sub>1/2</sub>(Lux・sec)、1秒間暗中に放置したときの初期電位の減衰率DDR<sub>1</sub>(%)を測定した。結果を表3に示す。

化 2 2



【0067】上記一般式(VI)で表されるビスアゾ化合物0.45重量部、ポリビニルブチラール0.45重量部をシクロヘキサノン50重量部とともにサンドグラインダーにより分散させた。得られたビスアゾ化合物の分散液を厚さ100μmのアルミ化マイラー上にフィルムアプリーケーターを用いて、乾燥膜厚が0.3g/m<sup>2</sup>となるように塗布した後乾燥し電荷発生層を形成した。この上にジスチリル化合物[8]40重量部および前記化学式(1-2)で示されるポリカーボネート樹脂60重量部とを、1,4-ジオキサン500重量部に溶解した溶液を、乾燥膜厚が20μmになるように浸漬塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成して、2層からなる感光層を有する感光体を作製した。この感光体について実施例1と同様の方法でV<sub>0</sub>、E<sub>1/2</sub>、DDR<sub>1</sub>を測定し、結果を表3に示す。

【0068】実施例7~10

実施例6で用いたジスチリル化合物[8]の代わりにジスチリル化合物[9]、[12]、[15]、[20]を用いた以

\*【0062】さらに上記実施例1に感光体および後述する実施例2、11、比較例2、5、6については市販の電子写真複写機(ミノルタカメラ(株)製EP-5400)による負帯電時の繰り返し実写を行った。各々の感光体について10000枚の実写前後におけるV<sub>0</sub>、E<sub>1/2</sub>、残留電位V<sub>r</sub>(v)および膜厚を測定し、結果を表6に示す。また10000枚の実写後における画像特性を評価した。

【0063】実施例1、2、11の感光体においては、初期と同様に最終画像においても階調性に優れ、感度変化が無く、鮮明な画像が得られ、本発明の感光体は繰り返し特性にも安定していることが確認された。

【0064】実施例2~5

実施例1で用いたジスチリル化合物[1]の代わりにジスチリル化合物[3]、[4]、[5]、[7]を用いた以外は実施例1と同様の方法で4種類の積層感光体を作製した。各々の感光体について実施例1と同様の方法でV<sub>0</sub>、E<sub>1/2</sub>、DDR<sub>1</sub>を測定しこの結果を表3に示す。

【0065】実施例6

【0066】

【化22】

外は実施例1と同様の方法で4種類の積層感光体を作製した。各々の感光体について実施例1と同様の方法でV<sub>0</sub>、E<sub>1/2</sub>、DDR<sub>1</sub>を測定しこの結果を表3に示す。

【0069】実施例11

π型無金属フタロシアニン1重量部、ポリビニルブチラール0.5重量部テトラヒドロフラン(THF)50重量部とともにサンドグラインダーにより分散させた。得られたフタロシアニン系の分散液を厚さ100μmのアルミ化マイラー上にフィルムアプリーケーターを用いて、乾燥膜厚が0.2g/m<sup>2</sup>となるように塗布した後乾燥し電荷発生層を形成した。この上にジスチリル化合物[23]40重量部および前記化学式(1-4)で示されるポリカーボネート樹脂60重量部をジクロロエタン500重量部に溶解した溶液を、乾燥膜厚が25μmになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成して、2層からなる感光層を有する積層型感光体を作製した。この感光体について実施例1と同様の方法でV<sub>0</sub>、E<sub>1/2</sub>、DDR<sub>1</sub>を測定し、結果を表3に示す。

31

## 【0070】実施例12~15

実施例11で用いたジスチリル化合物[23]の代わりにジスチリル化合物[24]、[26]、[27]、[30]を用いた以外は実施例11と同様の方法で4種類の積層感光体を作製した。各々の感光体について実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$ を測定しこの結果を表3に示す。

## 【0071】実施例16

チタニルフタロシアニン顔料0.5重量部、フェノキシ樹脂0.2重量部およびポリビニルブチラール樹脂0.3重量部をシクロヘキサノン50重量部とともにサンドグラインダーを用いて分散させた。得られたチタニルフタロシアニン顔料の分散液を厚さ100 $\mu$ mのアルミ化マイラー上にフィルムアプリーケーターを用いて、乾燥膜厚が0.25g/m<sup>2</sup>となるように塗布した後乾燥し電荷発生層を形成した。この上にジスチリル化合物[34]70重量部、前記化学式(1-6)で示される分子量24000のポリカーボネート樹脂25重量部および前記化学式(1-7)で示される分子量45000のポリカーボネート樹脂45重量部とを、1,4-ジオキサン400重量部、シクロヘキサノン100重量部に溶解した溶液を、乾燥膜厚が20 $\mu$ mになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成して、2層からなる感光層を有する積層型感光体を作製した。この感光体について実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$ を測定し、結果を表3に示す。

## 【0072】実施例17~20

実施例16で用いたジスチリル化合物[34]の代わりにジスチリル化合物[37]、[41]、[43]、[44]を用いた以外は実施例16と同様の方法で4種類の積層感光体を作製した。各々の感光体について実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$ を測定しこの結果を表4に示す。

## 【0073】実施例21

ジブロムアンサンスロン0.5重量部、ポリビニルブチラール樹脂0.5重量部をシクロヘキサノン50重量部とともにサンドグラインダーを用いて分散させた。得られた分散液を厚さ100 $\mu$ mのアルミ化マイラー上にフィルムアプリーケーターを用いて、乾燥膜厚が0.8g/m<sup>2</sup>となるように塗布した後乾燥し電荷発生層を形成した。この上にジスチリル化合物[46]40重量部および前記化学式(1-8)で示される分子量20000のポリカーボネート樹脂20重量部、および前記化学式(1-1)で示される分子量40000のポリカーボネート樹脂50重量部とを、テトラヒドロフラン500重量部に溶解した溶液を、乾燥膜厚が20 $\mu$ mになるように浸漬塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成して、2層からなる感光層を有する積層感光体を作製した。この感光体について実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$ を測定し、結果を表4に示す。

32

## 【0074】実施例22~25

実施例21で用いたジスチリル化合物[46]の代わりにジスチリル化合物[10]、[11]、[13]、[16]を用いた以外は実施例1と同様の方法で4種類の積層感光体を作製した。各々の感光体について実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$ を測定しこの結果を表4に示す。

## 【0075】実施例26

実施例1の電荷発生層の上に電荷輸送材料として、ジスチリル化合物[38]30重量部、前記一般式(1-13)で示されるポリカーボネート樹脂50重量部およびメタクリル酸メチル樹脂(BR-85、三菱レーヨン製)20重量部をテトラヒドロフラン500重量部に溶解した溶液を、乾燥膜厚が20 $\mu$ mになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成して、2層からなる感光層を有する感光体を作製した。この感光体について実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$ を測定し、結果を表4に示す。

## 【0076】実施例27

実施例1の電荷発生層の上に電荷輸送材料として、ジスチリル化合物[5]40重量部、前記一般式(1-1)で示されるポリカーボネート樹脂60重量部およびポリエステル樹脂(バイロン200、東洋紡製)10重量部をテトラヒドロフラン500重量部に溶解した溶液を、乾燥膜厚が20 $\mu$ mになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成して、2層からなる感光層を有する感光体を作製した。この感光体について実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$ を測定し、結果を表4に示す。

## 【0077】実施例28

実施例1の電荷発生層の上に電荷輸送材料として、ジスチリル化合物[50]50重量部、前記一般式(1-10)で示されるポリカーボネート樹脂70重量部をテトラヒドロフラン500重量部に溶解した溶液を、乾燥膜厚が20 $\mu$ mになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成して、2層からなる感光層を有する感光体を作製した。この感光体について実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$ を測定し、結果を表4に示す。

## 【0078】実施例29

実施例1の電荷発生層の上に電荷輸送材料として、ジスチリル化合物[37]50重量部、前記一般式(1-7)で示されるポリカーボネート樹脂70重量部をテトラヒドロフラン500重量部に溶解した溶液を、乾燥膜厚が20 $\mu$ mになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成して、2層からなる感光層を有する感光体を作製した。この感光体について実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$ を測定し、結果を表4に示す。

## 【0079】実施例30

実施例1の電荷発生層の上に電荷輸送材料として、ジスチリル化合物[23]20重量部、ジスチリル化合物[24]20重量部および前記一般式(1-10)で示される

33

ポリカーボネート樹脂70重量部をテトラヒドロフラン500重量部に溶解した溶液を、乾燥膜厚が $20\mu\text{m}$ になるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成し、2層からなる感光層を有する感光体を作製した。この感光体について実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$ を測定し、結果を表4に示す。

#### 【0080】実施例31

実施例1の電荷発生層の上に電荷輸送材料として、ジスチリル化合物[3]40重量部、前記一般式(1-7)で示されるポリカーボネート樹脂30重量部および前記一般式(1-13)で示されるポリカーボネート樹脂30重量部をジクロロエタン500重量部に溶解した溶液を、乾燥膜厚が $20\mu\text{m}$ になるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成して、2層からなる感光層を有する感光体を作製した。この感光体について実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$ を測定し、結果を表4に示す

#### 比較例1~6

実施例1において電荷輸送層に使用した樹脂の代わりに、下記に示す樹脂を用いた以外は実施例1と同様の方法で6種類の積層型感光体を作製した。また各々の感光体について実施例1と同様の方法で、 $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$ を測定しこの結果を表5に示す。

【0081】

【表2】

34

表 2

|       | 樹 脂                             |
|-------|---------------------------------|
| 比較例 1 | ポリエステル樹脂                        |
| 比較例 2 | ポリスチレン樹脂                        |
| 比較例 3 | メタクリル酸メチル樹脂                     |
| 比較例 4 | フェノキシ樹脂                         |
| 比較例 5 | アリール樹脂                          |
| 比較例 6 | ポリカーボネート樹脂<br>(K-1300, 帝人化成(株)) |

#### 【0082】比較例7~11

実施例1で用いたジスチリル化合物[2]の代わりに下記に示すジスチリル化合物(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(2-5)を用いた以外は実施例1と同様の方法で5種類の積層型感光体を作製した。また各々の感光体について実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$ を測定しこの結果を表5に示す。

【0083】

【化23】

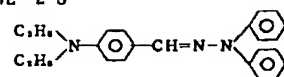
(19)

特開平4-344651

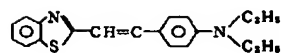
35

36

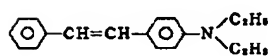
化 2 3



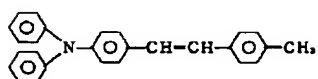
(2-1)



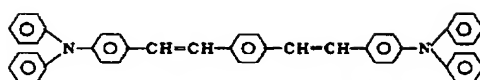
(2-2)



(2-3)



(2-4)



(2-5)

【0084】

【表3】

表 3

| 実施例    | V。(v) | E <sub>1/2</sub> (Lux·sec) | DDR <sub>1</sub> (%) |
|--------|-------|----------------------------|----------------------|
| 実施例 1  | -650  | 0.8                        | 3.1                  |
| 実施例 2  | -850  | 0.8                        | 3.3                  |
| 実施例 3  | -850  | 1.1                        | 3.0                  |
| 実施例 4  | -640  | 0.9                        | 3.3                  |
| 実施例 5  | -650  | 1.2                        | 2.8                  |
| 実施例 6  | -650  | 0.9                        | 3.0                  |
| 実施例 7  | -850  | 1.2                        | 2.7                  |
| 実施例 8  | -860  | 1.3                        | 2.4                  |
| 実施例 9  | -650  | 0.9                        | 2.8                  |
| 実施例 10 | 640   | 0.8                        | 3.2                  |
| 実施例 11 | -650  | 1.1                        | 3.0                  |
| 実施例 12 | -860  | 1.0                        | 2.5                  |
| 実施例 13 | -650  | 0.8                        | 2.8                  |
| 実施例 14 | -650  | 1.5                        | 3.0                  |
| 実施例 15 | -860  | 1.2                        | 2.4                  |
| 実施例 16 | -850  | 0.7                        | 2.9                  |

【0085】

【表4】

表 4 (表3の続き)

| 実施例    | V <sub>o</sub> (v) | E <sub>1/2</sub> (Lux·sec) | DDR <sub>1</sub> (%) |
|--------|--------------------|----------------------------|----------------------|
| 実施例 17 | - 6 5 0            | 0.8                        | 3.1                  |
| 実施例 18 | - 6 5 0            | 0.9                        | 3.1                  |
| 実施例 19 | - 6 6 0            | 1.0                        | 2.8                  |
| 実施例 20 | - 6 4 0            | 1.0                        | 3.4                  |
| 実施例 21 | 6 5 0              | 1.3                        | 3.0                  |
| 実施例 22 | 6 6 0              | 1.2                        | 2.5                  |
| 実施例 23 | - 6 5 0            | 0.9                        | 2.9                  |
| 実施例 24 | - 6 6 0            | 1.0                        | 2.4                  |
| 実施例 25 | - 6 6 0            | 1.4                        | 2.3                  |
| 実施例 26 | - 6 5 0            | 0.8                        | 2.9                  |
| 実施例 27 | - 6 6 0            | 0.9                        | 2.5                  |
| 実施例 28 | - 6 4 0            | 1.0                        | 3.4                  |
| 実施例 29 | - 6 6 0            | 1.3                        | 2.7                  |
| 実施例 30 | - 6 5 0            | 0.8                        | 2.9                  |
| 実施例 31 | - 6 4 0            | 1.2                        | 3.3                  |

【0086】

【表5】

表 5

| 実施例    | V <sub>o</sub> (v) | E <sub>1/2</sub> (Lux·sec) | DDR <sub>1</sub> |
|--------|--------------------|----------------------------|------------------|
| 比較例 1  | + 4 3 0            | 1.8                        | 19.0             |
| 比較例 2  | + 6 6 0            | 1.5                        | 2.3              |
| 比較例 3  | + 6 6 0            | 2.3                        | 2.0              |
| 比較例 4  | + 6 5 0            | 2.6                        | 2.7              |
| 比較例 5  | + 6 5 0            | 1.1                        | 2.6              |
| 比較例 6  | + 6 5 0            | 0.9                        | 2.8              |
| 比較例 7  | + 6 4 0            | 3.2                        | 3.0              |
| 比較例 8  | + 6 6 0            | 7.5                        | 2.2              |
| 比較例 9  | + 6 6 0            | 13.7                       | 2.4              |
| 比較例 10 | + 6 6 0            | 3.6                        | 2.3              |
| 比較例 11 | + 6 5 0            | 5.2                        | 2.8              |

【0087】

【表6】

表 8

|        | 初 期   |           |       | 1 万枚後 |           |       |      | 膜厚<br>X線<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|--------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|------|-------------------------------|
|        | $V_o$ | $E_{1/2}$ | $V_n$ | $V_o$ | $E_{1/2}$ | $V_n$ | 耐摩耗性 |                               |
| 実施例 1  | -650  | 1.3       | 5     | -640  | 1.5       | 25    | 優    | 0.1                           |
| 実施例 2  | -650  | 1.2       | 5     | -650  | 1.4       | 30    | 優    | 0.2                           |
| 実施例 11 | -650  | 1.4       | 5     | -640  | 1.5       | 20    | 優    | 0.1                           |
| 比較例 2  | -650  | 2.0       | 10    | -460  | 1.5       | 20    | 不可   | 3.8                           |
| 比較例 5  | -650  | 1.5       | 5     | -600  | 2.1       | 40    | 良    | 1.0                           |
| 比較例 6  | -650  | 1.3       | 10    | -630  | 1.8       | 30    | 良    | 0.4                           |

【0088】

【発明の効果】 特定のポリカーボネート樹脂と特定のジスチリル化合物を組み合わせた電荷輸送層を用いることにより、塗布性、クリーニング性、耐摩耗性、耐久性に

優れ、繰り返し使用に対する疲労が少なく、高感度である感光体を提供することができた。

【0089】

フロントページの続き

(72)発明者 嶋田 有記

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタカメラ株式会社内



整理番号 J0090318  
発送番号 328757  
発送日 平成18年 8月 1日

## 拒絶理由通知書

|          |                 |
|----------|-----------------|
| 特許出願の番号  | 特願 2002-067729  |
| 起案日      | 平成18年 7月24日     |
| 特許庁審査官   | 辰己 雅夫 2941 4J00 |
| 特許出願人代理人 | 上柳 雅登 (外 2名) 様  |
| 適用条文     | 第36条            |

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

### 理 由

1. この出願は、特許請求の範囲の記載が下記の点で、特許法第36条第6項第1号に規定する要件を満たしていない。
2. この出願は、発明の詳細な説明の記載が下記の点で、特許法第36条第4項に規定する要件を満たしていない。

### 記

- ・請求項1～3、5～16
- ・備考

溶媒とは、溶質を溶解することが必須の要件である。そして、その化学構造により溶解する能力は大きく影響を受ける。

ここで、本願明細書中には、2, 3-ジハイドロベンゾフランについては、溶媒としての有用性が開示されていると言えるが、その他の化合物については単に化合物名が羅列列挙されているに過ぎず、溶媒としての有用性が開示されているとは言えない。

よって、請求項1～3、5～16に係る発明は、発明の詳細な説明に記載したものでなく、この出願の発明の詳細な説明は、当業者が請求項1～3、5～16に係る発明を実施することができる程度に明確かつ十分に記載されていない。

この拒絶理由通知書中で指摘した請求項以外の請求項に係る発明については、現時点では、拒絶の理由を発見しない。拒絶の理由が新たに発見された場合には拒絶の理由が通知される。

### 先行技術文献調査結果の記録

- ・調査した分野 IPC C08L23/00-101/14  
C08K 3/00- 13/08
- ・先行技術文献 特開平04-344651号公報  
特開2000-086906号公報  
特開2001-002747号公報

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第三部 高分子 辰己雅夫  
TEL. 03(3581)1101 内線 3493  
FAX 03(3501)0698

産業財産権等に関する一般的相談につきましては、独立行政法人 工業所有権情報・研修館までお願いします。

—相談部—

TEL. 03(3581)1101 内線2121～2123番  
FAX 03-3502-8916